



21 Aktenzeichen: 198 04 838.6  
22 Anmeldetag: 29. 1. 98  
43 Offenlegungstag: 5. 8. 99

71 Anmelder:  
Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof  
e.V., 12489 Berlin, DE  
  
74 Vertreter:  
H. Felke und Kollegen, 10367 Berlin

72 Erfinder:  
Müller, Jens-Peter, Dr., 12625 Waldesruh, DE;  
Gähde, Joachim, Dr., 12437 Berlin, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- 54 Verfahren zur plasmagestützten Oberflächenwandlung teilchenförmiger Stoffe sowie Hohlkathoden-Plasmaquelle
- 57 Die Erfindung betrifft ein Oberflächenwandlungsverfahren teilchenförmiger Stoffe, insbesondere ein Beschichtungsverfahren teilchenförmiger Stoffe mittels eines Plasmas sowie eine Plasmaquelle, die nach dem Hohlkathodenprinzip arbeitet. Erfindungsgemäß läßt man in einer Vorrichtung zur Erzeugung eines Gleichstromplasmas, bestehend aus einem Kathodenmaterial, in dem von einer Seite des Materials zur anderen Seite ein durchgehend zylinderförmiger, beidseitig offener Hohlraum oder eine Vielzahl durchgehender Hohlräume (Hohlkathoden) angeordnet ist/sind; und einem isoliert zum Kathodenmaterial angeordneten Anodenmaterial; unter Aufrechterhaltung eines Plasmas bei 0,01 mbar bis Atmosphärendruck einen teilchenförmigen Stoff bis zur ausreichenden Wandlung der Oberfläche durch Abscheidung eines gewünschten Beschichtungsmaterials darauf oder Radikalerzeugung auf der Oberfläche des teilchenförmigen Stoffes durch die Hohlkathode(n) hindurchtreten.

Die Erfindung betrifft ein Oberflächenwandlungsverfahren teilchenförmiger Stoffe, insbesondere ein Beschichtungsverfahren teilchenförmiger Stoffe mittels eines Plasmas sowie eine Plasmaquelle, die nach dem Hohlkathodenprinzip arbeitet.

In J. Vac. Sci. Technol. A 9, 2374 (1991) wird eine Hohlkathode beschrieben, bei der der Raum, in dem die Entladung vonstatten geht, ein schlitzartiger, quaderförmiger Raum ist. Diese Quelle dient jedoch ausschließlich zur Beschichtung von Substraten mit dem zerstäubten bzw. abgesputterten Kathodenmaterial ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ). Die Konstruktion der Plasmaquelle eignet sich für die Beschichtung von großflächigen Substraten, was durch eine Verlängerung des Schlitzes erreicht werden kann (Physica C 262, 89 (1996)).

In der US-A-5686789 werden Mikrohohlkathodenarrays als Lasermittel oder flache Fluoreszenz-Eximer-Lichtquelle beschrieben, bei denen die Hohlkathodenentladungen in Sacklöchern stattfinden.

Weiterhin ist bekannt, daß sich Katalysatoren plasmagestützt auf unterschiedliche Weise präparieren lassen. Sauerstoffhaltige Plasmen eignen sich für die Präparation von Katalysatoren für die Oxidation. Oxidationsreaktionen an Festkörperoberflächen können nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus verlaufen. Perowskite eignen sich hierfür besonders, wenn sie nichtstöchiometrische, vom  $\text{ABO}_3$ -Typ abweichende Phasen während der Reaktion bilden können, ohne daß dabei die Perowskitstruktur zerstört wird. Der Perowskit tauscht reversibel Sauerstoff aus, der für Oxidationen genutzt werden kann. Üblicherweise wird erst bei Temperaturen um  $550^\circ\text{C}$  Gittersauerstoff freigesetzt. Im Plasma geschieht dies bereits bei  $300^\circ\text{C}$ , so daß Oxidationen bei deutlich tieferen Temperaturen ablaufen könnten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Präparationsverfahren durch Oberflächenwandlung teilchenförmiger Stoffe bereitzustellen, bei dem mit einem Niederdruckplasma gearbeitet wird sowie ein spezielle Hohlkathode.

Das Verfahren zur plasmagestützten Beschichtung teilchenförmiger Stoffe ist dadurch gekennzeichnet, daß man in einer Vorrichtung zur Erzeugung eines Plasmas, bestehend aus einem Kathodenmaterial, in dem von einer Seite des Materials zur anderen Seite ein durchgehend zylinderförmiger, beidseitig offener Hohlraum oder im wesentlichen parallel dazu eine Vielzahl voneinander getrennter durchgehender Hohlräume (Hohlkathoden) geordnet ist/sind; und einem isoliert zum Kathodenmaterial angeordneten Anodenmaterial;

unter Aufrechterhaltung eines Plasmas bei einem Druck von 0,01 mbar bis Atmosphärendruck einen teilchenförmigen Stoff bis zur ausreichenden Wandlung der Oberfläche durch Abscheidung eines gewünschten Beschichtungsmaterials auf dem teilchenförmigen Stoff oder Radikalerzeugung auf der Oberfläche des teilchenförmigen Stoffes durch die Hohlkathode(n) hindurchtreten läßt.

Unter "Oberflächenwandlung" wird die Beschichtung mit abgesputtertem Kathodenmaterial, die Funktionalisierung und die Ätzung von teilchenförmigem Material verstanden.

"Teilchenförmiges Material" sind Pulver, Nanotubes und/oder Granulate; der Begriff umfaßt aber auch größere Materialteile, soweit sie volumenmäßig in dem Hohlraum positionierbar sind.

"Im wesentlichen parallel" bedeutet genaue Parallelität der einzelnen Hohlräume bis zu Abweichungen von  $60^\circ$  von der Längsachse eines Hohlraumes.

"Durchgehend" bedeutet, daß jeder Hohlraumzugang auch zu einem Hohlraumausgang führt, wobei Verzweigen-

gen zu beispielsweise Ypsilon-Formen möglich sind.

Das Verfahren kann in Anwesenheit eines Inertgases ablaufen. Geeignete Inertgase sind den jeweiligen Materialien anzupassen und können z. B. Edelgase wie Argon sein.

Das Verfahren kann auch in einem Gasgemisch wie z. B. inertgas/oxidierendes Gas ablaufen, wenn zugleich eine Oxidationsreaktion mit dem Sauerstoff des oxidierenden Gases erfolgen soll.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine nach dem Hohlkathodenprinzip arbeitende Plasmaquelle eingesetzt. Diese hat gegenüberliegende Flächen gleichen Potentials. Die bei Anlegen einer ausreichend hohen Spannung aus den Kathodenoberflächen austretenden Elektronen werden aufgrund der hohen elektrischen Feldstärke im Kathodenfall stark beschleunigt. Im Gegensatz zur Glimmentladung oszillieren in einer Hohlkathodenentladung die Elektronen, was die Stromdichte und damit auch aufgrund der damit verbundenen höheren Ionisationswahrscheinlichkeit die Dichte der aktivierten Spezies (Radikale, Ionen) erhöht. Mit dieser Quelle ist es möglich, allein durch die Eins 0,1 bis 2 A erzeugt.

Als Kathodenmaterial wird ein elektrisch leitfähiges Material, ein Metall oder eine Metallegierung ausgewählt. Das Beschichtungsmaterial ist zugleich das Kathodenmaterial. Für das Funktionalisieren bzw. Ätzen wird als Kathodenmaterial vorzugsweise Edelstahl verwendet, da damit nur geringe Sputterraten vorliegen.

Der teilchenförmige Stoff wird vorteilhaft aus der Gruppe ausgewählt, die aus elektrisch leitfähigen Metallen- Metallegierungen, anorganischen Oxiden, Oxidvorläufern, Silicaten, Zeolithen, Perowskiten in Pulver- oder Granulatform besteht. Vorzugsweise ist der teilchenförmige Stoff  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , ein Zeolith, ein Perowskit oder ein Gemisch davon.

Es ist vorteilhaft, bei Einsatz von Verbindungen des Typs YBCO als teilchenförmigen Stoff zugleich mit der Abscheidung des gewünschten Beschichtungsmaterials den Sauerstoffgehalt einzustellen, der z. B. die katalytischen und physikalischen Eigenschaften wesentlich bestimmt. Die wesentlichen Grundlagen für die Einstellung des Sauerstoffgehaltes sind in IEEE Trans. on Appl. Supercond. 3, 1092 (1993) beschrieben.

Wie bereits oben erwähnt, ist es besonders vorteilhaft, ein gepulstes Plasma zu erzeugen. Dies kann in der beschriebenen Hohlkathode (einzeln oder als Hohlkathoden-Array, d. h. in einer Vielzahl von Hohlkathoden) über die Einstellung des Unterdrucks erfolgen. Dabei ist die Größe des Drucks, bei dem das Plasma zu pulsen beginnt, wesentlich vom Durchmesser der einzelnen Hohlkathode(n) sowie von der Stromstärke abhängig. Bei einer gegebenen Spannung von beispielsweise 360 V fällt der Mindestdruck zur Erzeugung eines gepulsten Plasmas mit Erhöhung des Durchmessers. So liegt der Druck z. B. bei einem Hohlkathodendurchmesser von 1,0 mm bei etwa 2 bis 7 mbar und bei einem Durchmesser von 2,0 mm bei etwa 1 bis 2 mbar. Für ein kontinuierliches Plasma liegt der Druck jeweils darüber, d. h. bei 1,0 mm Durchmesser etwa 7 bis 11 mbar.

Wenn ein teilchenförmiges Material durch die Hohlkathode(n) hindurchtritt, sollte(n) diese einen Durchmesser im Bereich von 0,1 bis 20 mm haben, vorzugsweise von 1 bis 5 mm.

Das Hindurchtreten des teilchenförmigen Materials durch die Hohlkathode(n) kann mehrfach erfolgen. Das Mehrfach-Hindurchtreten kann durch vertikales Drehen der Vorrichtung um  $180^\circ$  jeweils nach Abschluß eines Durchtrittsvorganges erfolgen. Danach wird der Vorgang mehrmals wiederholt, bis eine ausreichende Beschichtung erfolgt ist. Das teilchenförmige Material, das die Hohlkathode(n) passiert

hat, z. B. durch Hindurchrieseln, und nur teilweise beschichtet worden ist, kann auch durch andere geeignete Fördermittel zur Eintrittsöffnung der Hohlkathode(n) befördert werden, um einem weiteren Beschichtungszyklus unterworfen werden zu können.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird es möglich, sowohl mit Hilfe eines kontinuierlich brennenden als auch eines gepulsten Plasmas Beschichtungen und Oberflächenveränderungen teilchenförmiger Stoffe gezielt und mit großer Selektivität durchzuführen. Die hier beschriebene Plasmaquelle kann in einen Durchflußreaktor integriert werden und auf diese Weise chemische oder katalytische Reaktionen unterstützen. Es besteht aber auch die Möglichkeit, Katalysatoren plasmagestützt zu präparieren.

Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß die Herstellung eines teilchenförmigen Katalysators derart erfolgen kann, daß in den zylinderförmigen Hohlräumen ein z. B. rohrförmig in einem Teilbereich des Hohlraumes ein anderes, durch das Plasma abzusputterndes Material aufgetragen ist, und von diesem anderen Material Teile auf einen durch den Hohlraum hindurchtretenden teilchenförmigen Stoff oder gegebenenfalls auf einem in diesem Hohlraum angeordneten Material abgelagert werden. Das andere Material kann z. B. ein teureres Kathodenmaterial sein, um Material- und Bearbeitungskosten einzusparen, oder es kann z. B. ITO oder  $\text{YBaCuO}$  sein, um spezielle Abscheidungen auf dem teilchenförmigen Material zu erzeugen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Oberflächenwandlung kann jedoch alternativ zur Oberflächenbeschichtung auch eine Oberflächenwandlung dahingehend erfolgen, daß auf einem teilchenförmigen Stoff, z. B. einem Katalysator, eine Radikalerzeugung im Plasma der Hohlkathode herbeigeführt wird. Dadurch sind katalytische Reaktionen möglich, wenn gleichzeitig mit dem teilchenförmigen Stoff gasförmige Reaktionsteilnehmer anwesend sind. Auf diese Weise können sowohl Reaktionstemperaturen katalytischer Reaktionen herabgesetzt werden als auch selektivere Reaktionen stattfinden, insbesondere dann, wenn in einem Hohlkathodenarray mit gepulstem Plasma gearbeitet wird.

Die Erfindung betrifft auch eine Hohlkathoden-Plasmaquelle, bestehend aus einem Kathodenmaterial mit einem darin angebrachten Hohlraum und einem isoliert dazu angeordneten Anodenmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum ein einzelner oder eine Vielzahl von Hohlräumen ist, und der Hohlraum sowohl einzeln als auch in der Vielzahl durchgehend von einer Seite zu einer anderen Seite des Kathodenmaterials verläuft, auf beiden Seiten offen ist und wenigstens teilweise einen im wesentlichen zylinderförmigen Querschnitt bei einem Durchmesser von 0,1 bis 20 mm des einzelnen Hohlraumes hat.

"Im wesentlichen zylinderförmig" bedeutet, daß auch ellipsoide oder unregelmäßig gerundete Querschnitte umfaßt werden.

"Wenigstens teilweise" bedeutet, daß die zylinderförmigen Hohlräume auf einem Teil des Gesamtweges von einer Kathodenseite zur anderen vorhanden sind, dazwischen aber auch Kreuzungen oder Abzweigungen mit anderen zylinderförmigen Hohlräumen auftreten können. Auf diese Weise fallen auch Ypsilonförmige Hohlräume oder gesinterte Strukturen, z. B. aus Kugeln, unter den Schutzzumfang der Erfindung.

Eine bevorzugte erste Ausführungsform besteht darin, daß die Hohlräume vollständig einen im wesentlichen zylinderförmigen Querschnitt bei einem Durchmesser von 0,1 bis 20 mm haben. Weiterhin bevorzugt ist, daß eine Vielzahl von Hohlräumen im wesentlichen parallel zueinander angeordnet ist und daß die Ein- und Ausgänge der Hohlräume of-

fen und trichterförmig gestaltet sind.

Mit einer solchen Hohlkathode, bei der die elektrische Versorgung horizontal zum Hohlraumverlauf erfolgt, ist eine beidseitige Zuführung von zu behandelndem Material, z. B. teilchenförmigem Material möglich. Dieses teilchenförmige Material kann man durch die Hohlkathode während des Brennens des Plasmas hindurchtreten lassen (z. B. durch Rieseln) und entsprechend an der Oberfläche verändern.

Eine zweite Ausführungsform besteht darin, daß innerhalb des Hohlraumes gemäß der ersten Ausführungsform ein Netz aus elektrisch leitfähigem Material angeordnet ist, auf dessen Oberfläche sich ein katalytisch aktives Material befindet, wobei die Netzöffnungen so dimensioniert sind, daß ein Hindurchtreten auch von teilchenförmigem Material gestattet sein kann. Ein teilchenförmiges Material ist dabei ein Pulver oder Granulat.

Eine dritte Ausführungsform besteht darin, daß eine Vielzahl von Hohlräumen im wesentlichen unregelmäßig und miteinander in Verbindung stehend angeordnet sind. Dies ist beispielsweise bei einem Sintermaterial der Fall. Ein solches Sintermaterial kann mit einem katalytisch aktiven Material beschichtet worden sein, so daß die Hohlraumwänden damit überzogen sind. Beim Hindurchleiten von Gasen oder Gasgemischen durch das Kathoden-Sintermaterial können katalytische Reaktionen erfolgen.

Die Länge der Hohlräume bei der ersten bis dritten Ausführungsform kann zwischen 1 und 1500 mm liegen, bei der dritten Ausführungsform liegt sie vorzugsweise zwischen 5 und 200 mm.

Eine vierte Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß ein oder mehrere Hohlräume in einem Kathodenmaterial eine Ypsilon-Form oder angenäherte Ypsilon-Form haben. Mit einer solchen Hohlkathode ist beispielsweise eine Plasmaerzeugung in den beiden Ypsilon-Schenkeln mit unterschiedlichen Gasen, z. B. Methan in einem Schenkel und Wasserdampf in dem anderen Schenkel möglich. Dabei werden in beiden Gasen freie Radikale gebildet, und es findet eine Vereinigung der beiden Radikalgemische im unteren Teil des Ypsilon-Hohlraumes statt. Dieser Hohlraumteil hat jedoch einen geringeren Durchmesser als die beiden Schenkel, so daß kein Plasma darin brennt. Vorzugsweise beträgt der Hohlraumdurchmesser des unteren Ypsilon-Teiles nur die Hälfte des Durchmessers von einem der Ypsilon-Schenkel. Das vereinigte Radikalgemisch wird nach Austritt aus dem unteren Y-Teil und damit Austritt aus dem Kathodenmaterial unmittelbar auf einen Katalysator geleitet und dort umgesetzt, wodurch es zu einer wesentlich selektiveren Reaktion mit hohen Umsätzen kommt.

Die erfindungsgemäße Hohlkathoden-Plasmaquelle arbeitet mit einem Gleichstromplasma, einem mit Netzfrequenz (50 bis 60 Hz) angeregten Plasma oder einem mit einweg- oder zweiweggleichgerichteter Netzfrequenz angeregten Plasma. Derartige Plasmen sind auf kleinvolumige Räume ausgerichtet und sehr kostengünstig. Im Gegensatz zu Hochfrequenzplasmen sind keine teuren Apparaturen erforderlich. Gegenüber dem Mikrowellenplasma sind keine zusätzlichen Vorsichtsmaßnahmen, wie Abschirmung erforderlich.

Das Kathodenmaterial ist allgemein ein elektrisch leitfähiges Material, ein Metall oder eine Metallegierung, vorzugsweise ist es Kobalt, Kupfer, Vanadium. In bestimmten Fällen, wo ein geringer Grad an Absputterung des Kathodenmaterials erwünscht ist, ist das Kathodenmaterial Edelmetall.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Hohlkathoden-Plasmaquelle besteht darin, daß sie in einem auf 0,01 bis 100 mbar evakuierbaren Raum angeordnet ist.

Vorzugsweise umfaßt die Hohlkathoden-Plasmaquelle im

Arbeitszustand ein gepulstes Niederdruckplasma. Mit der erfindungsgemäßen Hohlkathode lassen sich bei Entladungen sehr hohe Dichten der aktivierten Spezies (Radikale, Ionen) erreichen. Der physikalische Effekt beruht auf Oszillationen der aus der Kathodenoberfläche herausgelösten Elektronen. Dadurch erhöht sich die Ionisationswahrscheinlichkeit der Gasatome im quasineutralen negativen Glimmlicht der Gasentladung. Gasionen, die in den Kathodenfall eintreten, werden durch die hohen elektrischen Feldstärken stark beschleunigt und treffen mit entsprechender kinetischer Energie auf die Kathodenoberfläche. Diese wird dabei zerstäubt (Sputtereffekt), und das zerstäubte Material kann gezielt auf Trägern abgeschieden werden.

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden. Die dazugehörigen Zeichnungen zeigen

**Fig. 1** Schematische Darstellung vom Sputtereffekt und Hohlkathodenentladung;

**Fig. 2** Schematische Seitenansicht einer erfindungsgemäßen Vorrichtung;

**Fig. 3** Schnitt durch das Kathodenmaterial mit mehreren Hohlkathoden;

**Fig. 4** Perspektivische Ansicht eines Hohlkathodenarrays.

Aus **Fig. 1** ist der Sputtereffekt allgemein erkennbar, wie er in einer Hohlkathode auftritt. Bei Ausbildung eines Plasmas **1** oszillieren Elektronen **2**, die aus der Oberfläche der Kathode **3** herausgelöst werden. Positiv geladene Gas-Ionen, die bei der Thermalisierung **6** der oszillierenden Elektronen entstehen, werden nach beim Eintreten in den Kathodenfall **4** in Richtung Kathode beschleunigt, und zerstäuben (Sputtereffekt **5**) beim Auftreffen auf die Kathodenoberfläche das Kathodenmaterial mit einer vom Material abhängigen Rate. Beim Thermalisieren entstehen Sekundärelektronen **7**. Die Anode **9** ist um die Hohlkathode **3** herum angeordnet.

Unter Bezug auf **Fig. 2** wird der Verfahrensablauf erkennbar. Nach der Druckeinstellung durch einen Druckmesser **11** und dem Anflanschen einer Schleusenammer **12**, die das zu beschichtende Material **13** enthält, wird das obere Gateventil **14** geschlossen und das darüber befindliche Kreuzstück **15** abgeflanscht. Das untere Gateventil **16** wird geöffnet, die Apparatur um die Achse **17** um  $180^\circ$  vertikal gedreht und das Gateventil **16** wieder geschlossen. Nun kann die Gasentladung gezündet werden und nach dem Eieruhrprinzip das Material **13** beliebig oft durch die Plasmazone der Hohlkathode **18** geleitet werden.

Nach dem letzten Beschichtungsschritt wird das untere Gateventil **16** geöffnet und das beschichtete Material **13** in der Schleuse **12** aufgefangen. Die Apparatur wird mit einem inerten Gas auf Normaldruck gebracht. Nach dem Schließen des unteren Gateventils **16** wird die Schleuse **12** abgeflanscht und kann bis zur katalytischen Testung unter inerter Atmosphäre gelagert werden.

In **Fig. 3** ist ein Längsschnitt durch die Anordnung mit mehreren Hohlkathoden gezeigt. In dem Kathodenmaterial **3** sind mehrere parallele Bohrungen angeordnet. Jede Bohrung stellt einen Hohlraum **19** dar, zusammen bilden die Hohlräume das Kathodenarray **20**. Innerhalb dieser Hohlräume erfolgen die Hohlkathodenentladungen, die das Plasma bilden. Die Anode **9** umgibt die Kathode **3** ringförmig und ist von ihr durch eine Isolierung **10** getrennt.

Um die räumliche Ausdehnung des Plasmas auf die Hohlräume (Löcher) zu beschränken, ist es erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn der Abstand zwischen Kathode und Anode an den Flächen, wo kein Plasma brennen soll, möglichst klein ist, vorteilhaft kleiner als die mittlere freie Weglänge der Elektronen. In der perspektivischen Ansicht von **Fig. 4** sind die unerwünschten Plasmazonen **21** gekennzeichnet.

## Beispiel

Eine Hohlkathodenplasmaquelle wurde in einem evakuierbaren Rezipienten installiert. Dabei wurde die aus Kupfer bestehende Anode der Plasmaquelle elektrisch mit dem Rezipienten verbunden und damit auf Massepotential gelegt. Die Spannungsversorgung der aus Kupfer bestehenden Kathode erfolgte seitlich, parallel zu den Stirnflächen der Kathode, über einen Schraub- oder Steckverbindung.

Über eine Turbopumpe wurde ein Basisdruck von  $10^{-5}$  mbar erzeugt. Anschließend wurde das Ventil zur Pumpe geschlossen und Luft über ein Nadelventil in den Rezipienten eingelassen, bis ein Druck von 2 mbar erreicht war.

Durch Anlegen einer Spannung von 300 V wurde ein Plasma in dem Hohlraum erzeugt. Nach wenigen Sekunden wurde bereits die Bildung von NO aus dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft mittels laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie (LIF) nachgewiesen. Der Nachweisort lag am Ausgang der Hohlkathode und wurde senkrecht zur Achse des Hohlkathodenarrays gemessen. Die für NO charakteristischen LIF-Signale wurden zwischen 226,1 und 226,2 nm nachgewiesen. Bei gleicher Brennspeisung von 300 V waren bei der Hohlkathodenentladung die für NO charakteristischen Signale doppelt so groß wie bei einer Glimmentladung, die in der Plasmaquelle bei niedrigem Druck erzeugt wird.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur plasmagestützten Oberflächenwandlung teilchenförmiger Stoffe, **dadurch gekennzeichnet**, daß man in einer Vorrichtung zur Erzeugung eines Plasmas, bestehend aus einem Kathodenmaterial, in dem von einer Seite des Materials zur anderen Seite ein durchgehend zylinderförmiger, beidseitig offener Hohlraum oder im wesentlichen parallel dazu eine Vielzahl von einander getrennter durchgehender, beidseitig offener Hohlräume (Hohlkathoden) angeordnet ist/sind; und einem isoliert zum Kathodenmaterial angeordneten Anodenmaterial; unter Aufrechterhaltung eines Plasmas bei einem Druck von 0,01 mbar bis Atmosphärendruck durch die Hohlkathode(n) einen teilchenförmigen Stoff bis zur ausreichenden Wandlung der Oberfläche durch Abscheidung eines gewünschten Beschichtungsmaterials auf dem teilchenförmigen Stoff oder Radikalerzeugung auf der Oberfläche des teilchenförmigen Stoffes hindurchtreten läßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasma bei einer Spannung von 200 bis 500 V erzeugt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasma bei einer Stromstärke von 0,1 bis 2 A erzeugt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der teilchenförmige Stoff ausgewählt wird aus der Gruppe, die aus elektrisch leitfähigen Metallen, Metallegierungen, anorganischen Oxiden, Oxidvorläufern, Silicaten, Zeolithen, Perowskiten in Pulver- oder Granulatform besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als teilchenförmiger Stoff  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , ein Zeolith, ein Perowskit oder ein Gemisch davon eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kathodenmaterial ein elektrisch leitfähiges Metall oder eine Metallegierung ausgewählt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmaterial das Kathodenmaterial eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es in Anwesenheit eines Inertgases erfolgt. 5
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es in Anwesenheit eines Gasgemisches erfolgt, wobei eine Komponente des Gemisches Inertgas ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Kathodenmaterial Edelstahl ausgewählt wird. 10
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das teilchenförmige Material durch die Hohlkathode(n) hindurchtritt, die einen Durchmesser im Bereich von 0,1 bis 20 mm haben. 15
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasma zum Pulsen gebracht wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulsen des Plasmas über die Einstellung des Arbeitsdruckes erzeugt wird. 20
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Weg des durch die Hohlkathode(n) hindurchtretenden Materials durch ein oder mehrere innerhalb der Hohlkathode(n) angeordnete Netze verlängert wird. 25
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Hindurchtreten des teilchenförmigen Materials durch die Hohlkathode(n) mehrfach erfolgt. 30
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Mehrfach-Hindurchtreten durch vertikal es Drehen der Vorrichtung um 180° jeweils nach Abschluß eines Durchtrittsvorganges und Wiederholung dieses Vorganges erfolgt. 35
17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das teilchenförmige Material ein Katalysator oder ein Trägermaterial für einen Katalysator ist.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Hindurchtreten des Katalysators in Anwesenheit von gasförmigen Reaktionskomponenten erfolgt. 40
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Bereich von 0,01 bis 100 mbar liegt. 45
20. Hohlkathoden-Plasmaquelle, bestehend aus einem Kathodenmaterial mit einem darin angebrachten Hohlraum und einem in unmittelbarer Nähe und isoliert dazu angeordneten Anodenmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum ein einzelner Hohlraum oder eine Vielzahl von Hohlräumen ist, und der Hohlraum sowohl einzeln als auch in der Vielzahl durchgehend von einer Seite zu einer anderen Seite des Kathodenmaterials verläuft, auf beiden Seiten offen ist und wenigstens teilweise einen im wesentlichen zylinderförmigen Querschnitt bei einem Durchmesser von 0,1 bis 20 mm des einzelnen Hohlraumes hat. 50
21. Hohlkathoden-Plasmaquelle nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlräume vollständig einen im wesentlichen zylinderförmigen Querschnitt bei einem Durchmesser von 0,1 bis 20 mm haben. 60
22. Hohlkathoden-Plasmaquelle nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß eine Vielzahl von Hohlräumen im wesentlichen parallel zueinander angeordnet sind. 65
23. Hohlkathoden-Plasmaquelle nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Ein- und

- Ausgänge der Hohlräume trichterförmig gestaltet sind.
24. Hohlkathoden-Plasmaquelle nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß in einem oder mehreren der Hohlräume ein netzartiger, elektrisch leitfähiger Körper angeordnet ist, der ein katalytisch aktives Material trägt und dessen Netzstruktur den Durchtritt eines teilchenförmigen Körpers gestattet.
25. Hohlkathoden-Plasmaquelle nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß eine Vielzahl von Hohlräumen im wesentlichen unregelmäßig und miteinander in Verbindung stehend angeordnet sind.
26. Hohlkathoden-Plasmaquelle nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlraumwandungen in dem Kathodenkörper ein katalytisch aktives Metall tragen.
27. Hohlkathoden-Plasmaquelle nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Hohlräume Ypsilon-förmig gestaltet sind, wobei die Durchmesser der Schenkel jeweils größer sind als der Durchmesser des abführenden Teiles.
28. Hohlkathoden-Plasmaquelle nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenmaterial ein elektrisch leitfähiges Material, ein Metall oder eine Metallegierung ist.
29. Hohlkathoden-Plasmaquelle nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenmaterial Kobalt, Vanadium, Kupfer oder Edelstahl ist.
30. Hohlkathoden-Plasmaquelle nach Anspruch 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenmaterial mit einem Metall beschichtet ist.
31. Hohlkathoden-Plasmaquelle nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem auf 0,01 bis 100 mbar evakuierbaren Raum angeordnet ist.
32. Hohlkathoden-Plasmaquelle nach einem der Ansprüche 20 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Hohlraum ein oder mehrere mit einem katalytisch aktiven Material beschichtete oder ein oder mehrere unbeschichtete Netze aus einem elektrisch leitfähigen Material angeordnet sind.
33. Hohlkathoden-Plasmaquelle nach einem der Ansprüche 20 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein gepulstes Niederdruckplasma umfaßt.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

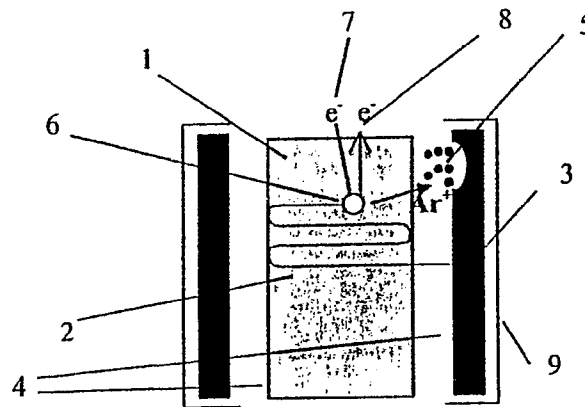


FIG. 1

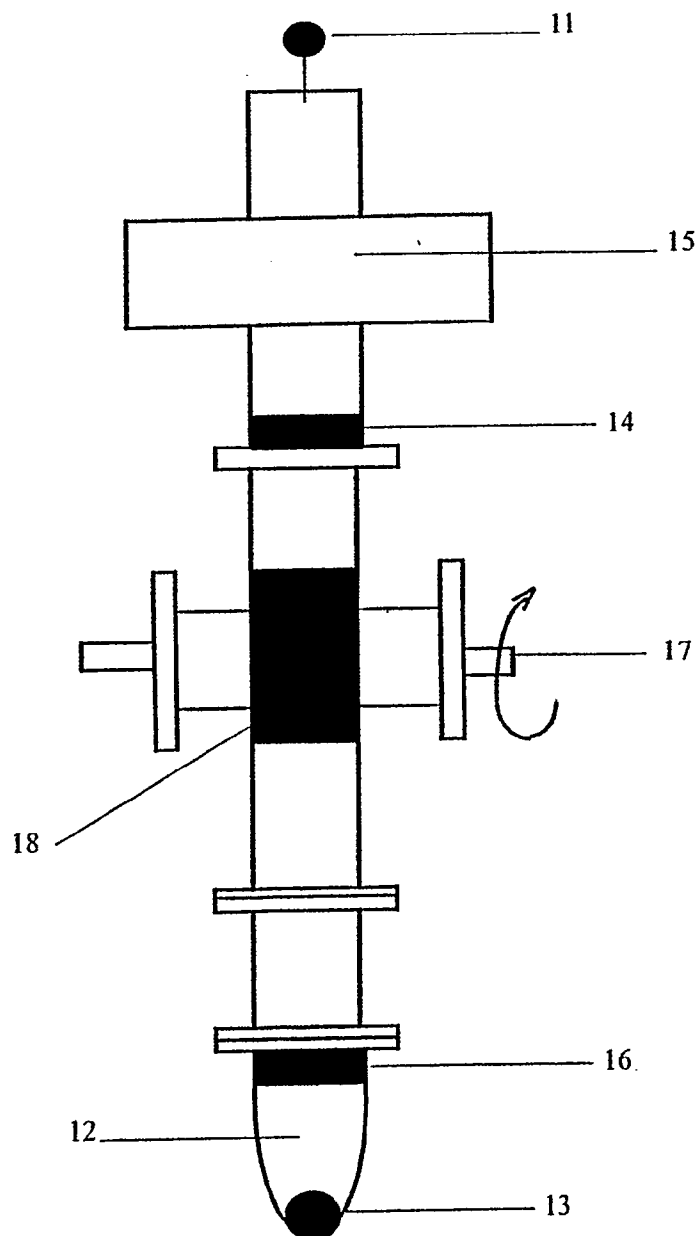


FIG. 2

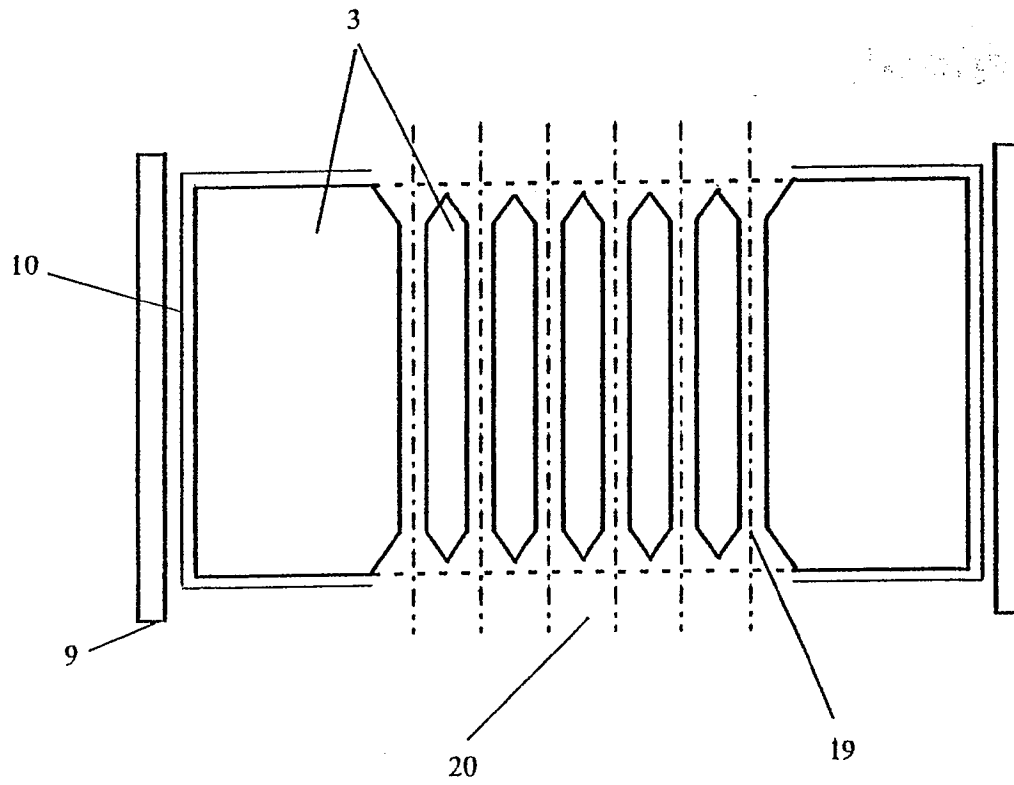


FIG. 3

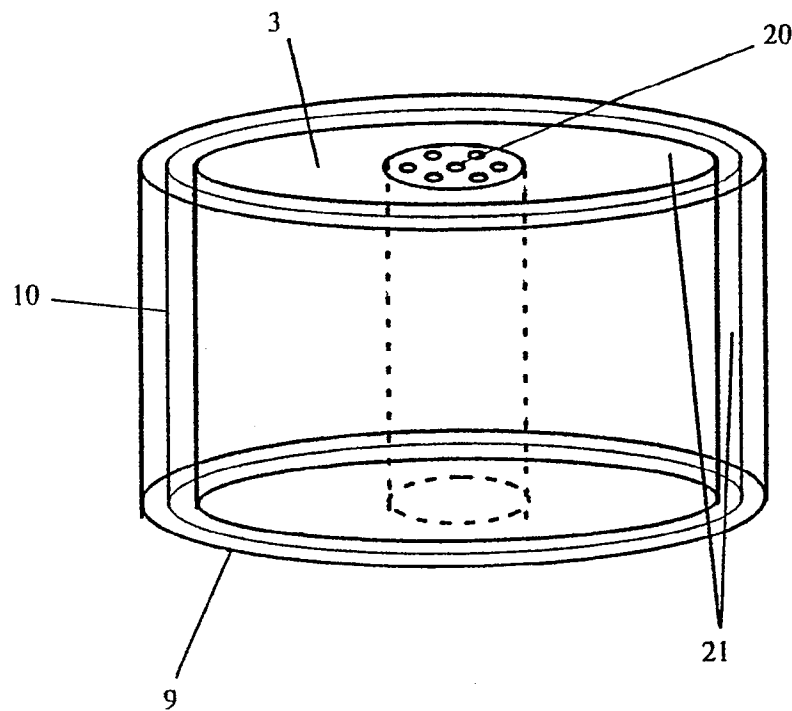


FIG. 4